



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C25D 11/18, 11/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39369
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10323		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1999 (22.12.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 60 137.9 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIHS, Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). DUFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51373 Leverkusen (DE). WIESSMEIER, Georg [DE/DE]; Hahnenweg 1, D-51061 Köln (DE). KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE). WENZ, Eckard [DE/DE]; Suevenstrasse 5, D-50679 Köln (DE). GONZÁLEZ-BLANCO, Juan [ES/DE]; Kerpener Strasse 1a, D-50937 Köln (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ULTRAPHOBIC SURFACE ON A STRUCTURED ALUMINIUM BASE			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ULTRAPHOBEN OBERFLÄCHE AUF BASIS VON STRUKTURIERTEM ALUMINIUM			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for producing an ultraphobic surface on aluminium as the supporting material, and to the use of this surface. According to the invention, the surface of an aluminium substrate is provided with a periodic microstructure with a depth of 1 to 1000 µm, the surface is then anodized, especially by anodic oxidation, optionally treated in hot water, calcined at a temperature of 400 to 500 °C, optionally coated with an adhesion promoter layer and then provided with a hydrophobic or especially oleophobic coating.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial sowie die Verwendung dieser Oberfläche beschrieben. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche eines Aluminiumsubstrats mit einer periodischen Mikrostruktur mit einer Tiefe von 1 bis 1000 µm versehen, die Oberfläche anschliessend, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, gegebenenfalls in heissem Wasser behandelt, bei einer Temperatur von 400 bis 500 °C kalziniert, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschliessend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Basis von strukturiertem Aluminium

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial sowie die Verwendung dieser Oberfläche. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche eines Aluminiumsubstrats mit einer periodischen Mikrostruktur mit einer Tiefe von 1 bis 1000 μm versehen, die Oberfläche anschließend, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, gegebenenfalls in heißem Wasser behandelt, bei einer Temperatur von 400 bis 500°C kalziniert, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen.

15 Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und daß der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet.

20 Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel $> 150^\circ$ und dem oben genannten Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

25 Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

30

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel um bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel $\leq 10^\circ$ aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10 µl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche eines Aluminiumsubstrats mit einer periodischen Mikrostruktur mit einer Rauhtiefe von 1 bis 1000 µm, vorzugsweise von 60 bis 600 µm, versehen wird, die Oberfläche anschließend, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, gegebenenfalls in heißem Wasser behandelt, bei einer Temperatur von 400 bis 500°C kalziniert, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen wird.

Der Formkörper, der mit der erfindungsgemäßen Oberfläche versehen werden soll, besteht entweder insgesamt aus Aluminium oder hat eine Oberfläche aus diesem Material. Aluminium im Sinne der Erfindung bedeutet nicht nur reines Aluminium

sondern auch Legierungen, in denen der Aluminium Anteil > 80 Gew-%, vorzugsweise > 90 Gew-% und ganz besonders bevorzugt $\geq 97\%$ ist.

5 Diese Aluminium-Oberfläche wird zunächst mit einer künstlichen Mikrostruktur versehen. Eine künstliche Mikrostruktur im Sinne der Erfindung weist Vertiefungen und/oder Erhebungen auf, deren Tiefe bzw. Höhe und ggf. deren Abstand
10 voneinander in einem Bereich von 1 bis 1000 μm liegt. Um diese gewünschte Oberflächenstruktur bereits bei der Herstellung eines Formkörpers zu schaffen, können die Formkörper von vornherein in Formen hergestellt werden, die das
15 Negativ der gewünschten Oberflächenstrukturen aufweisen. Die künstlichen Mikrostrukturen können aber auch durch mechanische Bearbeitung hergestellt oder eingebrannt werden. Vorzugsweise weisen die Mikrostrukturen Rillen auf, die eine beliebige Querschnittsform haben können. Ebenfalls bevorzugt sind diese Rillen
20 näherungsweise parallel, bilden also eine Schar von Rillen und weisen vorzugsweise einen Abstand zwischen 50 μm und 900 μm auf. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Rillen 60 bis 600 μm , besonders bevorzugt 100 bis 300 μm tief. Ebenfalls bevorzugt ist in der Aluminiumoberfläche eine Mikrostruktur mit zwei
25 oder mehr sich kreuzenden Scharen von Rillen erzeugt, wobei die Rillen einer jeweiligen Schar im wesentlichen parallel zueinander angeordnet sind, die in
30 zumindest zwei Richtungen und in einem beliebigen Winkel zueinander angeordnet sein können.

Erfindungswesentlich ist, daß die mit der künstlichen Oberflächenstruktur versehene Oberfläche eloxiert wird. Das Eloxieren erfolgt z.B. durch eine allgemein übliche,
25 dem Fachmann geläufige anodische Oxidation, wie sie z.B. von Georg Wießmeier „Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogene katalysierte Gasphasenreaktionen“, Shaker Verlag, Aachen, 1997, S. 181- 186 beschrieben wird. Diese
Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit Teil der
30 Offenbarung.

Nach dem Eloxieren wird die Aluminium Oberfläche gegebenenfalls mit heißem Wasser oder Wasserdampf behandelt (gesealt). Dafür wird die Oberfläche heißem Wasser oder Wasserdampf ausgesetzt. Vorzugsweise hat das Wasser oder der Wasserdampf eine Temperatur von 90 bis 100°C. Ebenfalls bevorzugt wird die Oberfläche 300 bis 1000 Sekunden, ganz besonders bevorzugt 500 bis 800 Sekunden mit heißem Wasser gesealt. Nach der Behandlung mit heißem Wasser oder Wasserdampf wird die Probe vorzugsweise bei einem bevorzugten Temperaturbereich von 70 bis 90°C vorzugsweise 40 bis 80 Minuten getrocknet.

Der Fachmann weiß, daß die Heißwasserbehandlung auch mit einem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch durchgeführt werden kann, wobei die Oberfläche dann vorzugsweise dem Dampfgemisch ausgesetzt wird.

Erfindungswesentlich wird die eloxierte Aluminium-Oberfläche nach dem Eloxieren kalziniert. Das Kalzinieren erfolgt vorzugsweise bei 400 bis 500°C in der Gegenwart von Luft. Die Kalzinierungsdauer beträgt vorzugsweise 4 bis 8 Stunden.

Nach dem Kalzinieren werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface
5 Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide,
10 Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingnische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen
15

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxyate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.
20

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielfhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.
25

30

- Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.
- 10 Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.
- 15 Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.
- 20 Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.
- 25 In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C_6 - C_{22} -Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden.
- 30

Die sulfatierten alkokylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

5 Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf der Oberfläche zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen
10 hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt
15 werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, $\geq 155^\circ$ beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Diese ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, daß sie
20 selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, daß die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch die ultraphobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Tropfen ab und werden somit von der ultraphoben
25 Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb
30 auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

5 Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Behandlung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

10 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

15 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

20 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

25 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

5 In eine 0,3 mm Dicke Aluminiumfolie werden parallele Rillen mit einer Tiefe von 0,2 mm geritzt. Der Abstand der Mittelachsen der Rillen zueinander beträgt 0,3 mm. Die Rillen haben einen quadratischen Querschnitt mit einer Kantenlänge von 0,1 mm.

10 Die so hergestellte Folie wurde in einer Apparatur bzw. in einem Gestell anodisch Oxidiert (eloxiert), die bei Georg Wießmeier „Monolithische Mikrostruktur-Reaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystemen für selektive, heterogene katalysierte Gasphasenreaktionen“, Shaker Verlag, Aachen, 1997 auf Seite 181-184 beschrieben ist.

15 Vor der anodischen Oxidation wurde die Folie zunächst einmal mit Tetrachlorethylen entfettet und danach mit deionisiertem Wasser gespült. Die anodische Oxidation erfolgte in 1,5 Gew.-%iger Oxalsäure, die konstant auf 285 K temperiert wurde. Die Anodisierungsspannung betrug 50 V und die Andisierungsdauer 3 Stunden.

20 Nach der anodischen Oxidation wurde die Folie bei 450°C in der Gegenwart von Luft 6 Stunden lang kalziniert.

Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch
25 für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, „In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research“, 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden lang in einer Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

- 5 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $\geq 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μl ab.

Beispiel 2

10

Eine Aluminiumfolie wurde gemäß Beispiel 1 eloxiert und kalziniert.

- 15 Die so behandelte Folie wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 der Firma Clariant (Gemisch aus fluorierten C₆-C₁₀-Alkylphosphonaten der allgemeinen Formel: R_fPO₃H und fluorierten (C₆-C₁₀-Alkylphosphinaten der allgemeinen Formel: (R_f)_x•(H)_{2-x} PO₂H mit x = 1 oder 2 und R_f = fluorierter C₆-C₁₀-Alkylrest) getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

- 20 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μl ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche eines Aluminiumsubstrats mit einer periodischen Mikrostruktur mit einer Tiefe von 1 bis 1000 µm, vorzugsweise von 60 bis 600 µm, versehen wird, die Oberfläche anschließend, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, gegebenenfalls in heißem Wasser behandelt, bei einer Temperatur von 400 bis 500°C kalziniert, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Aluminiumoberfläche eine Mikrostruktur mit Rillen erzeugt wird, die vorzugsweise parallel zueinander angeordnet sind.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Aluminiumoberfläche eine Mikrostruktur mit zwei oder mehr sich kreuzenden Scharen von Rillen erzeugt werden, wobei die Rillen einer jeweiligen Schar im wesentlichen parallel zueinander angeordnet sind.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Aluminiumoberfläche Rillen mit einer Tiefe von 60 bis 600 µm, vorzugsweise von 100 bis 300 µm erzeugt werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Aluminiumoberfläche Rillen mit einem Abstand zwischen benachbarten Rillen einer Schar von 50 bis 900 µm erzeugt werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumoberfläche nach dem Kalzinieren mit einer dünnen Edel-

metallschicht als Haftvermittlerschicht, bevorzugt einer Goldschicht, überzogen wird, insbesondere durch Niederschlagen einer 10 bis 100 nm dicken Goldschicht.

- 5 7. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 7.
- 10 9. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
- 15 10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.
- 20 11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 99/10323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D11/18 C25D11/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 363 138 A (ALCAN INT LTD) 11 April 1990 (1990-04-11) claim 1; example 1	1-11
X	DE 196 21 819 A (HENKEL KGAA) 4 December 1997 (1997-12-04) page 4, line 41 - line 50; claims 1,9	7-11
X	US 5 633 115 A (MEISTERS AUGUSTIN ET AL) 27 May 1997 (1997-05-27) column 4, line 1 - line 60; claim 1	7,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

05/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Anna, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10323

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0363138 A	11-04-1990	AU 4246589 A	12-04-1990
		BR 8905069 A	08-05-1990
		CA 2000045 A	05-04-1990
		CN 1042089 A	16-05-1990
		DK 488989 A	06-04-1990
		JP 2149698 A	08-06-1990
		NO 893961 A	06-04-1990
DE 19621819 A	04-12-1997	AU 7287896 A	07-05-1997
		DE 59604329 D	02-03-2000
		WO 9714828 A	24-04-1997
		EP 0857227 A	12-08-1998
		US 5935656 A	10-08-1999
US 5633115 A	27-05-1997	DE 69603102 D	12-08-1999
		DE 69603102 T	02-03-2000
		EP 0730202 A	04-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10323

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C25D11/18 C25D11/24

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 363 138 A (ALCAN INT LTD) 11. April 1990 (1990-04-11) Anspruch 1; Beispiel 1	1-11
X	DE 196 21 819 A (HENKEL KGAA) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) Seite 4, Zeile 41 - Zeile 50; Ansprüche 1,9	7-11
X	US 5 633 115 A (MEISTERS AUGUSTIN ET AL) 27. Mai 1997 (1997-05-27) Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 60; Anspruch 1	7,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2000

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Anna, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10323

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0363138 A	11-04-1990	AU 4246589 A	12-04-1990
		BR 8905069 A	08-05-1990
		CA 2000045 A	05-04-1990
		CN 1042089 A	16-05-1990
		DK 488989 A	06-04-1990
		JP 2149698 A	08-06-1990
		NO 893961 A	06-04-1990
DE 19621819 A	04-12-1997	AU 7287896 A	07-05-1997
		DE 59604329 D	02-03-2000
		WO 9714828 A	24-04-1997
		EP 0857227 A	12-08-1998
		US 5935656 A	10-08-1999
US 5633115 A	27-05-1997	DE 69603102 D	12-08-1999
		DE 69603102 T	02-03-2000
		EP 0730202 A	04-09-1996